

溶胶—凝胶法制备

陶瓷核燃料

(译文集)

原子能出版社

溶胶-凝胶法制备 陶瓷核燃料 (译文集)

朱永贍 徐志昌 等译

原 子 能 出 版 社

溶胶-凝胶法制备陶瓷核燃料译文集

朱永贻 徐志星 等译

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 11·字数 295 千字

1980 年 11 月第一版·1980 年 11 月第一次印刷

印数 001—700·统一书号: 15175·178

定价: 1.80 元

内 容 简 介

本书选译了六十年代以来国外有关用溶胶-凝胶技术制备陶瓷核燃料的研究成果报告或专利共 18 篇。这些文章从核燃料制造和反应堆工程角度较系统地叙述了三种溶胶-凝胶流程：脱水胶凝法，凝胶-支撑沉淀法和内胶凝法；详细讨论了过程原理，工艺流程和设备；提供了产品特性与辐照试验的数据，以及经济核算与评价等方面的资料。书中不仅有实验室的实验结果，也有中间工厂的运行经验。此外，还附带提及了溶胶-凝胶技术在非核材料方面的应用。

本书可供从事反应堆燃料制造的科研人员和工程技术人员参考，对反应堆工程方面的科技人员以及有关院校师生也有一定的参考价值。

目 录

溶胶-凝胶法制造球形燃料颗粒的研究	1
制备陶瓷核燃料微球的 SNAM 流程: 实验室研究	30
制备陶瓷核燃料微球的 SNAM 流程: 连续生产技术	44
溶胶-凝胶法制备核燃料讨论会(简介)	59
国立橡树岭研究所溶胶-凝胶流程的发展、验证及辐照 试验	64
西德各种燃料循环用的燃料芯核的制造	107
生产 UO_2 微球的 KEMA U(VI) 流程	117
在“龙”堆计划中 SNAM 法高温气冷堆燃料芯核的生产 和辐照经验	126
意大利现状报告: 湿法微球生产和评价	148
SNAM 流程制备陶瓷核燃料微球的技术现状	160
苏联对溶胶-凝胶过程的研究	174
用内胶凝法从 UO_2 溶胶和六价铀溶液制备 UO_2 微球的 研究	180
氧化钍和氧化铀密实颗粒的制备	193
溶胶-凝胶法制备铀-钚-碳化物燃料	203
凝胶过程在英国的进展	215
高温堆氧化物和碳化物核燃料颗粒的制备方法	227
核反应堆燃料循环中的溶胶-凝胶工艺	232
用于高温气冷反应堆的 ThO_2 和 $(Th, U)O_2$ 燃料芯核的 连续制造	249

溶胶-凝胶法制造球形燃料颗粒的研究

〔西德〕 R. Förthmann A. Naoumidis H. Nickel

一、引言

裂变物质(^{235}U , ^{233}U , ^{239}Pu)和增殖物质(^{232}Th , ^{238}U)的碳化物或氧化物从包覆颗粒的形式用作高温气冷堆燃料。这种颗粒由直径约 0.5 毫米的燃料芯核和包覆层组成, 包覆层中有若干层热解碳, 常常还有一层碳化硅。包覆层是近乎气密的, 它可阻止在反应堆中生成的裂变产物的释放。实际上, 气体裂变产物的相对释放率为 10^{-5} 数量级, 而某些固体裂变产物, 如 Cs, Sr, Ba 甚至还要高些^[1]。为了改善燃料中裂变产物的截留, 特别是考虑到要发展在一回路中使用氦透平的高温堆, 对不同包覆层和不同芯核参数的颗粒进行广泛的研究和辐照试验是必要的。进一步关心的是研究重金属密度更高的高温燃料, 这种燃料采用较大芯核(直径达 1 毫米)的包覆颗粒。本研究工作是在已知方法的基础上发展一种最可能的多用途的方法来制造各种所需的燃料芯核。

二、已知的制造球形燃料颗粒的方法

1. 概况

在文献中介绍的各种制造球形核燃料颗粒的方法可以分成三类:

- 1) 粉末冶金法(造粒法)
- 2) 熔化法

电弧熔化成球法
等离子体焰熔化成球法
悬浮-熔化法
盐水合物熔化成球法

- 3) 水法
合成树脂-凝聚法
乳化法
凝胶-沉淀法
溶胶-凝胶法

非水法中,造粒法在球形燃料颗粒制造中具有最大的实际意义。它非常适于使含碳的燃料氧化物颗粒在石墨粉床中表层熔化,制成密实的碳化物颗粒。然而用这种方法制得的氧化物颗粒却总是多孔的而且具有壳层构造^[2],因而造粒法不能用于制造密实的氧化物颗粒。

熔化法制造氧化物颗粒^[3,4]成本很高,而且得到的颗粒直径非常分散,最大芯核直径只能达到 $500\ \mu(\mu\text{ 即微米})$ 。

水法中,合成树脂-凝聚法^[5]适于制造碳化物颗粒或多孔的氧化物颗粒。此方法的基础是:硝酸铀酰、硝酸钍或其混合溶液中的间苯二酚和甲醛在溶液滴入热石蜡油之后聚合,形成的合成树脂经灼烧分解成碳,碳在高温下与铀或钍生成碳化物,或被氧化除去而留下孔隙。

乳化法^[6]和凝胶-沉淀法^[7]是把一种高粘度的乳浊液或溶液滴入浓氨溶液中形成难溶的氢氧化物或铀酸盐。采用这类方法随后要从颗粒中除去制备时必需加入的有机物是困难的,而且大多数情况下只能得到多孔的燃料芯核。

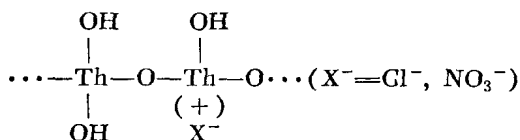
最有实际意义的水法是溶胶-凝胶法。该方法可以制造高度密实的和多孔的氧化物芯核,也可以制造碳化物、氮化物和碳氮化物芯核。由于溶胶-凝胶法的特别广泛的适用性,而选择用此法来制造燃料芯核,这样就需要对不同芯核和不同包覆层参数的包覆颗粒作相应的辐照试验。

2. 溶胶-凝胶法的化学

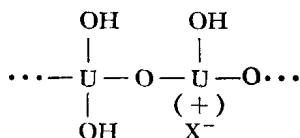
溶胶-凝胶法的原理如下：将一种核燃料 (UO_2 , ThO_2 , PuO_2) 的胶体溶液(“溶胶”)滴入另一种与水不相混溶或仅仅有限混溶的液体中形成球状液滴，液滴由于胶凝作用而固化(“凝胶”)。凝胶颗粒随即进行干燥，并烧结成球形燃料芯核。由于胶体状态下氧化物颗粒极小($100 \text{ \AA}$ 数量级)，因此在 1200°C 左右进行常压烧结，就可以得到接近理论密度的氧化物。

(1) 溶胶和凝胶的结构

燃料物质的胶体溶液(溶胶)由大小为 $10-1000 \text{ \AA}$ 的氧化物颗粒组成，这种颗粒悬浮在水中，由于它们带有相同符号的电荷从而使所有颗粒间存在一定的相互排斥作用，这就阻止了颗粒通过表面张力而聚结。在氧化物溶胶中，颗粒一般都因吸附 H^+ 离子而带正电荷。由于氧化物颗粒的水化而产生的附加的稳定作用使溶胶浓度可达 $3-4 M$ ，此时粘度不到 10 厘泊。Lundgren 和 Sillén^[8]以及 Dobry 和 Guinand^[9]认为，氧化钍溶胶中含有如下结构的链状大分子：

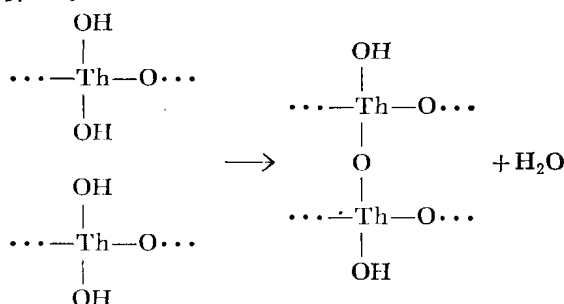


Sillén 认为，氧化铀(IV)溶胶中也有类似结构的链状分子



Scibona 和他的同事^[10]认为，存在于溶胶中的阴离子($\text{X}^- = \text{Cl}^-$, NO_3^-)可以平行于大分子链自由移动。另一种看法则认为，在甲酸稳定的 UO_2 溶胶中，甲酸根离子(HCOO^-)是与 UO_2 胶体颗粒表面一定位置的铀原子相结合的^[11]。

在凝胶里，胶体颗粒不再是分开的，而主要是通过弱的表面张力相互联结起来，这种由胶体颗粒构成的骨架中充满了水或水溶液，形状相当稳定。此类型凝胶加水后很容易重新转变成溶胶（“胶溶”）。通过干燥，胶体颗粒放出水分（“陈化”），并在析出水时形成氧桥^[10]：



陈化后的凝胶加水不能再胶溶。

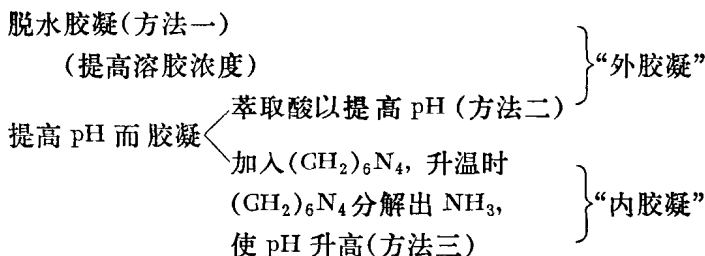
（2）胶凝的化学基础

胶体颗粒由于表面张力的作用相互联结起来并失去它们的可移动性，这样就从溶胶变成了固定形状的凝胶。为此，必须缩小颗粒间的距离，直到表面张力大于荷正电颗粒的静电斥力；或者使颗粒失去电荷。减少颗粒间距离的一种方法是提高溶胶浓度，即用脱水的办法来达到。这样得到可溶于水的凝胶。第二种办法是使颗粒失去电荷达到胶凝。这可以通过提高溶胶的 pH 值来实现，因为高 pH 值限制了氧化物颗粒通过吸附 H^+ 离子而带有正电荷。在浓度不变的情况下，只要提高 pH 就可以使溶胶转变为凝胶。提高 pH 有两种方法较合适：用离子交换一类的办法把酸萃取掉或加碱中和酸。加入的碱最好是用能分解产生碱性的物质（如六次甲基四胺）。在室温下，六次甲基四胺和溶胶的混合物仍然是液态的，但温度升高时，它按如下反应式分解：



反应生成的氨引起所希望的 pH 升高，从而使混合物胶凝。

因此，用溶胶-凝胶法制造球形颗粒可以有三种方法：



脱水法制造球形凝胶颗粒是在室温下把溶胶滴入一种与水有限混溶的有机液体中。最好采用只溶解百分之几水的伯醇。按照这种方法在美国橡树岭(Oak Ridge)已建立了一套用 2-乙基己醇制造球形凝胶颗粒的连续生产装置^[12]。脱水胶凝是在液滴表面开始的,首先在液滴外围生成一个凝胶壳而其内部仍然是液态溶胶。水通过开始时生成的凝胶壳扩散出来,液滴收缩并由外向内逐渐胶凝。溶胶含酸量必须很少,以避免胶凝过程中因酸度提高而侵蚀破坏容易损伤的凝胶壳。

类似的意大利方法^[13]采用从溶胶液滴中萃取酸来实现胶凝。溶胶滴入一种长链伯醇混合物(壳牌石油公司生产的“Alphanol-79”)中,这种伯醇被水饱和并含有百分之几的起阴离子交换剂作用的伯胺——Primene-JMT。这种伯胺通过溶胶液滴的表面萃取硝酸并使液滴由外向内逐步胶凝。此法需用含酸量大的高浓度($>3 M$)的溶胶。

这两种采用脱水或除酸的“外胶凝”法的优点是所形成的球形凝胶颗粒不需再加处理即可进行干燥和烧结。缺点是胶凝时间长,颗粒必须在胶凝柱中流化达三十分钟,而且烧结后的芯核最大直径只能达到 0.5 毫米左右。用外胶凝法制造更大颗粒的试验,由于尚未硬化的颗粒流化时相互接触导致变形以及开始时形成的外层凝胶壳的破裂而遭到失败。

用内胶凝法制造球形凝胶颗粒,是在室温下把溶胶和六次甲基四胺水溶液混合,然后将混合液滴入一种热的有机液体中^[14,15]。这时六次甲基四胺在液滴各个部位同时分解出氨,因而

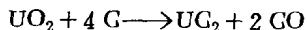
胶凝很快而且均匀。这种方法可使大液滴胶凝而不变形,这是因为反应完成得很快,颗粒在硬化前不会相碰。用该方法已成功地制出了烧结后直径达1毫米或更大的 ThO_2 和 $(\text{U,Th})\text{O}_2$ 芯核。然而内胶凝法用于 UO_2 溶胶还未成功^[14]。

(3) 球形凝胶颗粒的热处理

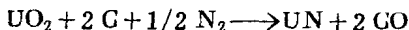
为了把凝胶颗粒转化为密实的燃料芯核,需要进行干燥和烧结。由于物料的微晶很小(小于100 Å),低的烧结温度(1200°C)就可以使密度达到理论值的99%。 ThO_2 或 PuO_2 颗粒可以在空气中烧结,但是含 UO_2 的颗粒则要求在还原性的气氛中烧结,以防止生成高价氧化铀或超过化学计量的 UO_{2+x} 。升温程序和保护气体组成对于制造无疵的 UO_2 芯核具有特别重要的意义^[16]。

用内胶凝法制成的凝胶颗粒在干燥前要进行洗涤处理,以除去胶凝过程中形成的硝酸铵。硝酸铵在200°C以上剧烈分解,生成水蒸气和氧化氮,这种突然的气体释放会使颗粒受到破坏。所用洗涤液应不使凝胶颗粒重新胶溶,能挥发,并具有和凝胶颗粒相近的渗透压。渗透压相差太大会导致颗粒的破裂^[15,17]。

烧结得到 ThO_2 , UO_2 , PuO_2 或其混合物的密实球形燃料芯核。在进入胶凝柱之前往溶胶中加入粒度合适的炭黑还可以制成碳化物芯核。含碳凝胶颗粒先在1200°C预烧结,然后在石墨粉床层中升温到超过2000°C便转化成球形碳化物芯核。例如:



用相似的方法将含碳的氧化物颗粒在氮气气氛中反应烧结便可制得氮化物芯核^[18]:



3. 已知的溶胶-凝胶法

(1) 美国的溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法首先在橡树岭用来制造氧化物核燃料^[19]。国立橡树岭研究所研究的溶胶-凝胶法都是基于溶胶液滴脱水的外胶凝法,胶凝介质用的是2-乙基己醇。为了得到无疵的颗粒,溶胶

中只能含少量的酸，因而发展了各种制备低酸溶胶的方法。

为了制备 ThO_2 溶胶， $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 水合物在 500°C 用水蒸气脱硝得到的 $\text{NO}_3^-/\text{Th} < 0.03$ 的 ThO_2 粉末可简单地溶于水转化为 ThO_2 溶胶(胶溶)。很早就知道 ThO_2 溶胶只能容纳有限量的六价铀(UO_3)^[20]，制备不含钍的高铀浓度的 UO_3 溶胶至今尚未成功。在橡树岭， $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$ 溶胶主要是用阴离子交换剂 Amberlite LA-2 从 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中萃取 NO_3^- 离子来制备的^[12,21]。

研究了两种制备 UO_2 溶胶的方法：沉淀-胶溶法和萃取法(图 1)。在沉淀-胶溶法^[16]中，硝酸铀酰的硝酸溶液先用氢催化还原成 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ ，添加甲酸后用氨和胍使铀沉淀为 UO_2 水合物，仔细洗涤后胶溶。溶胶含有起稳定作用的硝酸($\text{HNO}_3/\text{U}=0.16$)和甲酸($\text{HCOOH}/\text{U}=0.2\text{—}0.4$)^[12]。也制备了只用硝酸稳定的 UO_2 溶胶，这种溶胶相当明显地被氧化(U^{6+} 超过 20%)，而且没有研究过用它来制造 UO_2 芯核是否适宜^[22]。

第二种制备 UO_2 溶胶的方法是用 Amberlite LA-2 对 $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ 溶液进行溶剂萃取^[23]。硝酸铀酰溶液在加入甲酸($\text{HCOOH}/\text{U}=0.5$)后以 PtO_2 作催化剂用氢还原，在这种还原条件下可避免形成起干扰作用的 NH_4^+ 离子。还原后的溶液在混合澄清槽中经多级萃取直接得到 UO_2 溶胶。

发展了一种沉淀-胶溶法来制备氧化钚溶胶^[12,23]。开始制得的硝酸根含量高的溶胶($\text{NO}_3^-/\text{Pu}=2$)经热脱硝后成为低酸的溶胶($\text{NO}_3^-/\text{Pu}=0.1\text{—}0.15$)。这种 PuO_2 溶胶可以在 2-乙基己醇中外胶凝而制成球形的 PuO_2 颗粒。

(2) 意大利的溶胶-凝胶法

罗马 GNEN 发展的溶胶-凝胶法^[13,24]，是基于萃取酸而使分散成滴状的溶胶胶凝。胶凝介质是用水饱和的含有 1—2% 长链胺 Primene-JMT 和 0.5% (体积) 表面活性剂 Span 80 的伯胺混合物(Alphanol-79)。此法可以加工含酸量高($\text{NO}_3^-/\text{Me}=0.5\text{—}1$, $\text{Me}=\text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$)的浓溶胶(3—4M)。在混合澄清槽中用 Primene-JMT 从硝酸盐溶液中萃取硝酸根而制备溶胶。为了得到含钍溶胶

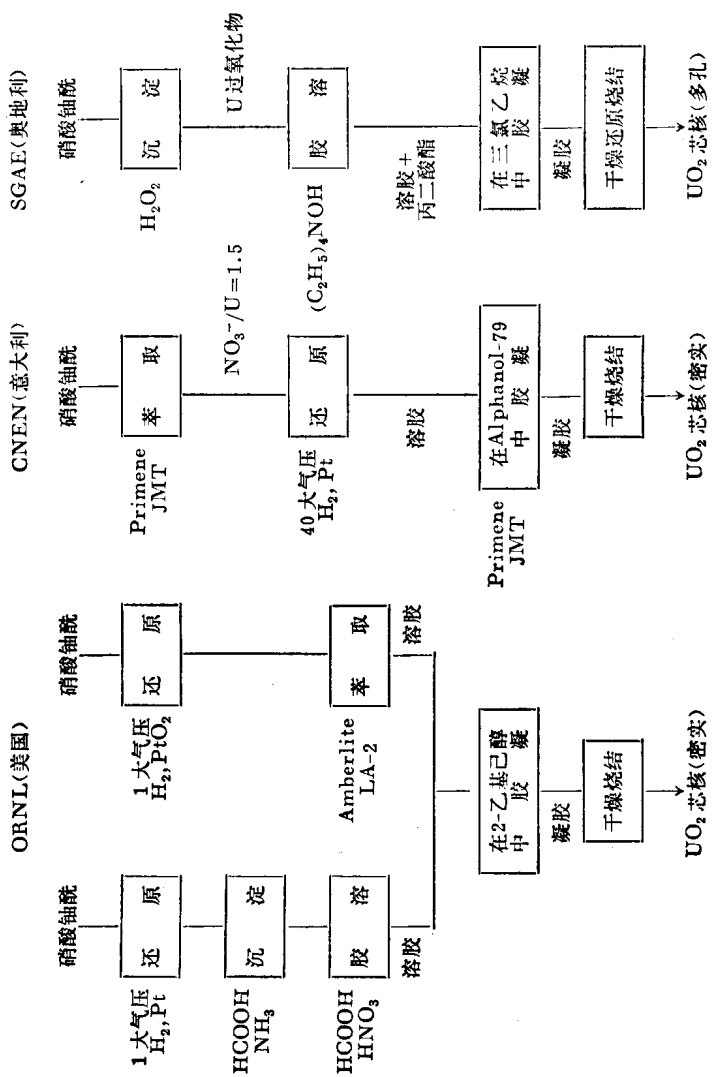


图 1 已知的制造球形 UO_2 芯核的溶胶-凝胶法

(ThO_2 溶胶或 $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$ 溶胶), 先将硝酸盐溶液萃取到 $\text{NO}_3^-/\text{Th} + \text{U} = 1 - 1.2$, 然后将溶胶在 80°C “陈化”使之稳定, 再进一步萃取到硝酸根含量为 $\text{NO}_3^-/\text{Th} + \text{U} = 0.5$ 。制备 UO_2 溶胶时, 将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 萃取到 $\text{NO}_3^-/\text{U} = 1.3 - 1.5$, 然后用 40 大气压的氢催化还原为 UO_2 溶胶(见图 1)。在还原的同时要使溶胶不发生胶凝这有赖于精确地控制各项参数^[24]。得到的 UO_2 溶胶最低含酸量为 $\text{NO}_3^-/\text{U} = 1.0$ 。用 Primene-JMT 萃取硝酸钚溶液也可以得到硝酸根含量为 $\text{NO}_3^-/\text{Pu} = 1.0$ 的 PuO_2 溶胶。

(3) KEMA “龙”堆法

在“龙”堆计划(英国)内, Arnhem(荷兰)的 KEMA 发展了一种制造 $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ 或 $(\text{U}, \text{Th})\text{C}_2$ 燃料芯核的溶胶-凝胶法^[14, 15]。此法是基于当提高温度时由于六次甲基四胺分解而使溶胶“内胶凝”。胶凝在 2-乙基己醇中于 45°C 进行(“龙”堆法)^[25]。此外还试验了其它几种使溶胶液滴胶凝的方法^[15]。

- 1) 在 90°C 四氯乙烯中内胶凝;
- 2) 借助于乳化剂在 90°C 不溶解于水的煤油中外胶凝;
- 3) 用氨气外胶凝制造直径小于 $25\ \mu$ 的芯核。

制备溶胶是把硝酸钍溶液加到浓氨水中生成水合氧化钍沉淀, 往洗涤过的沉淀中加硝酸($\text{NO}_3^-/\text{Th} = 0.2 - 0.4$), 煮沸胶溶。该法也在 Harwell^[26] 使用。制备 $\text{ThO}_2\text{-UO}_3$ 溶胶时, 铀或在胶溶时以硝酸铀酰加入($\text{U}/\text{Th} < 0.25$) 或和钍一起沉淀($\text{U}/\text{Th} < 1.0$)。 UO_2 溶胶是用美国的沉淀-胶溶法^[12, 16] 和意大利的萃取法^[13] 制备的。但这两种方法制备的 UO_2 溶胶对内胶凝都不适用。

使用六次甲基四胺的内胶凝法在 Mol(比利时)也用于制备二氧化钚溶胶^[27]。制备用碳稀释的 PuC_2 和 $(\text{Pu}, \text{Th})\text{C}_2$ 芯核时, 用氨从硝酸盐溶液中沉淀出 $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。在洗涤后的沉淀中加入 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 或 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, 于 70°C 胶溶。往溶胶中加碳和六次甲基四胺后在 2-乙基己醇中于 $35 - 45^\circ\text{C}$ 胶凝成球形颗粒, 接着进行干燥和烧结。

(4) 过氧化钡法

在 Seibersdorf 的奥地利反应堆中心(SGAE)发展了一种制造 UO_2 芯核的溶胶-凝胶法。这种方法在水相中用的铀都处于六价状态^[28]。新沉淀和洗涤后的过氧化铀水合物($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)用四乙基铵氢氧化物胶溶,并经真空蒸浓后,以氯代烃作胶凝介质,通过丙二酸二乙酯的分解而内胶凝成球形 UO_4 凝胶颗粒(见图 1)。 UO_4 溶胶是由吸附 OH^- 离子而稳定的,因此 UO_4 胶体颗粒带负电。这种方法的优点是不需操作对空气敏感的溶液 [$\text{U}(\text{NO}_3)_4$, UO_2 溶胶]。但是 UO_4 颗粒在氢气流中烧结后生成多孔的 UO_2 芯核,其密度在 80 和 85% 理论密度之间。用这种方法不能制造密实的 UO_2 芯核。

三、制造球形燃料颗粒的实验研究

1. 目的

本研究的目的是发展一种方法,使它适用于制造直径 200—1000 μ 的 UO_2 , ThO_2 和任意 U/Th 比的 $(\text{U, Th})\text{O}_2$ 的密实和多孔的球形颗粒。特别重要的是要能够制造直径大于 700 μ 的不含钍的 UO_2 芯核。制造这样大的密实 UO_2 芯核的溶胶-凝胶法在文献中至今尚未报道过。

2. UO_2 溶胶内胶凝条件的研究

研究工作一开始就进行了把内胶凝法用于 UO_2 溶胶的实验,溶胶是按已知方法制备的。首先按美国的沉淀-胶溶法^[12]制得 UO_2 溶胶,后来又试验用意大利的萃取法^[13]制备。试验中同样发现,用常压的氢气来还原部分脱硝的 U(VI) 溶液会同时引起胶凝,因而是不成功的。

外胶凝和内胶凝装置是按照 Podo 和 Horsley 的资料^[25]安装的。利用了 Podo 和 Nickel^[29]从事 ThC_2 芯核中钍的挥发研究工作中用过的部分实验装置。胶凝介质是 2-乙基己醇。用外胶凝法确实可以制得小的 UO_2 颗粒,但制造直径 1 毫米或更大的凝胶颗

粒的所有试验得到的都是变形的颗粒，而且常常在某一侧面上有孔眼。减少表面活性剂（如 Amine O 和 Span 80）的用量以提高表面张力可得到球形的凝胶颗粒，但同时造成颗粒在 2-乙基乙醇中相互粘连。系统地改变表面活性剂含量、水含量及床温度以期得到无疵的直径大于 1 毫米的颗粒的所有其它实验都没有成功。和 KEMA 的经验^[14]相符合， UO_2 溶胶在 45°C 通过内胶凝变成球形颗粒的实验也失败了。失败的主要原因是 $\text{HGOOH}/\text{HGOONH}_4$ 体系的缓冲作用，它阻碍了内胶凝法所必需的溶胶滴内 pH 的急剧升高。

为了避免甲酸的缓冲作用，做了只用硝酸使 UO_2 水合物胶溶的试验，所用的 UO_2 水合物是在 $\text{pH}=7$ 沉淀并经过仔细洗涤的。沉淀物用水调成浅绿色悬浮液后加入 1 M 硝酸到 $\text{HNO}_3/\text{U}=0.2$ 。在 65°C 搅拌可完全胶溶成绿黑色的 UO_2 溶胶。此溶胶可在真空下浓缩到浓度为 2 M 的 UO_2 ，浓度再高会出现一种黑色沉淀，由 X 射线照相法确定是 U_3O_8 。这种不含甲酸的 2 M UO_2 溶胶可以按预期的那样，在 $50-60^\circ\text{C}$ 2-乙基乙醇中通过内胶凝法加工成球形凝胶颗粒。可是为了除去颗粒中的 NH_4NO_3 在所必需的洗涤操作中出现了严重的困难。用稀的和浓的氨水进行的洗涤试验通常产生带裂缝的颗粒或破碎的颗粒，如同用内胶凝法制得的含钍凝胶颗粒的情况一样^[17]。逐步往洗涤液中加入乙酸铵以减少凝胶和洗涤液渗透压之差的试验对 UO_2 凝胶颗粒没有成功。对碎片的显微镜观察表明，碎片是壳层状的，这和 KEMA 的结果^[17]一致。由此可以设想，六次甲基四胺分解引起的内胶凝和在 2-乙基乙醇中脱水引起的外胶凝的同时作用，造成了颗粒的内应力。由于颗粒在水饱和的 2-乙基乙醇（没有脱水作用！）中有粘结的倾向，所以研究了在另一种与水完全不相混溶的液体中进行胶凝。在 90°C 的高温胶凝过程中曾经用过的氯代烃^[15]，由于它在 90°C 时粘度低和它的蒸汽有毒，而不如粘稠的石蜡油合用，石蜡油的粘度在 25°C 时为 103 厘泊，而在 90°C 时为 7.5 厘泊。石蜡油也已用于制造 $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ 芯核^[6]。在石蜡油中于 $90-95^\circ\text{C}$ 内胶凝得到的 UO_2

凝胶颗粒没有壳层状构造, 用浓氨水洗涤几个小时没有发现颗粒上有裂缝。它在干燥和烧结成密实 UO_2 芯核时也不破裂。由此便拟定了一个以内胶凝为基础的能够制造直径达 $1000\ \mu$ 的 UO_2 球形芯核的溶胶-凝胶法。这种 UO_2 溶胶-凝胶法(图 2)将在下面各节中详细叙述。

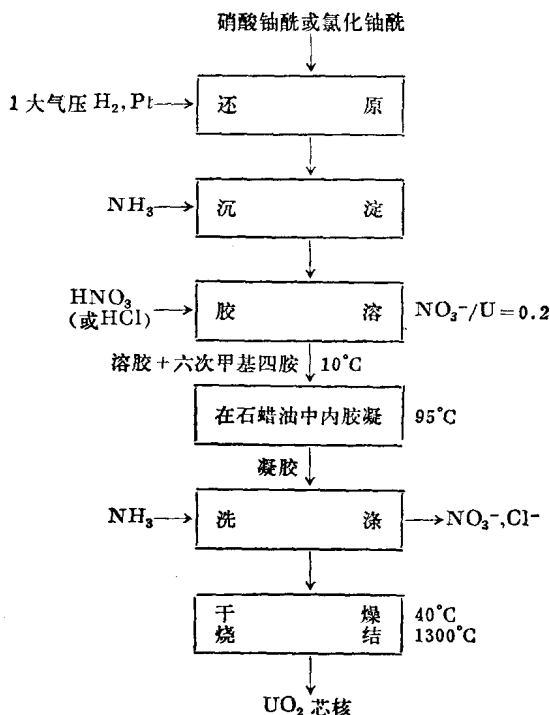


图 2 制造球形 UO_2 芯核的溶胶-凝胶法

3. 制造球形 UO_2 芯核的溶胶-凝胶法

(1) 溶胶制备

$0.25\ M\ \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的硝酸溶液 ($\text{NO}_3^-/\text{U} = 3-4$) 在一个 70 厘米长和 10 厘米粗的玻璃柱中用氢催化还原。用附在氧化铝粉上的铂 ($5\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 粒度为 $50-100\ \mu$) 做催化剂, 催化剂放在